

AN - 1994:48136 CAPLUS

DN - 120:48136

TI - Preparation of fluorinated pyrazoles and their use as pesticides

IN - Obata, Tokio; Fujii, Katsutoshi; Fukuda, Yasuhisa; Tsutsumiuchi, Kyoshi

PA - Ube Industries, Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - JP5230029 ✓	A	19930907	JP 1992-82595	19920221

<--

JP2817863B2

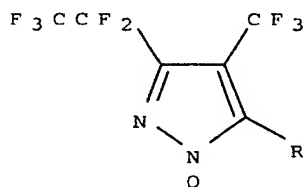
B2 19981030

PRAI- JP 1992-82595

19920221 <--

OS - MARPAT 120:48136

GI



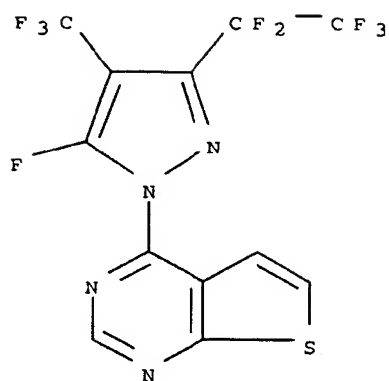
AB The title compds. I [R = NR1R2; R1 = H, lower alkyl, PhCH2, NH2, alkylsulfonyl, phenoxyalkyl, pyridylalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, lower cycloalkyl, aminoalkyl, lower alkynyl, lower haloalkyl, alkylthioalkyl, acyl; R2 = H, lower alkyl; NR1R2 may form heterocyclyl; Q = pyridyl, thienopyrimidyl, substituted Ph], useful as insecticides, acaricides, and microbicides, are prepd. by (i) treatment of I (R = F; Q = same as above) with NHR1R2 (R1, R2 = same as above) or (ii) treatment of I (R = NH2; Q = same as above) with R3OH (R3 = acyl). Treatment of 3 g I (R = F, Q = 2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl) (prepn. given) with ammonia in THF in a sealed tube at .apprx.80.degree. for 3 h gave 1.5 g I (R = NH2, Q = 2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl), which at 300 ppm showed 100% inhibition against Nilaparvata lugens. Some formulation data are given.

IT \*\*\*151921-61-8P\*\*\*

RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent) (prepn. and reaction of)

RN 151921-61-8 CAPLUS

CN Thieno[2,3-d]pyrimidine, 4-[5-fluoro-3-(pentafluoroethyl)-4-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]- (9CI) (CA INDEX NAME)



特開平5-230029

(43) 公開日 平成5年(1993)9月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 231/38				
A 0 1 N 43/56		D 8930-4H		
43/90	1 0 3	8930-4H		
C 0 7 D 401/04	2 3 1	8829-4C		
401/12	2 3 1	8829-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

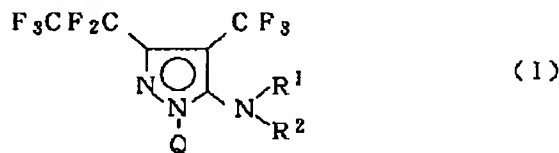
(21) 出願番号	特願平4-82595	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成4年(1992)2月21日	(72) 発明者	小畑 登紀夫 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	藤井 勝利 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	福田 泰久 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ピラゾール化合物、その製法及び有害生物防除剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 有害生物防除剤として有用な新規な含フッ素ピラゾール化合物を提供する。

【構成】 一般式 (I) で示される含フッ素ピラゾール化合物 (例えば5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピラゾールなど)、その製法もしくはその合成中間体及びそれを有効成分とする有害生物防除剤。



(式中、R<sup>1</sup> は水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル基、ピリジルアルキル基、アルコキシ基、アミノアルキル基、低級ハロアルキル基、アシル基等を表し；R<sup>2</sup> は水素原子、又は低級アルキル基を表し；或いはR<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> とが結合、環化した含窒素複素環を表し；Qはピ

リジル基、チエノピリミジル基、又は置換フェニル基を表す。)

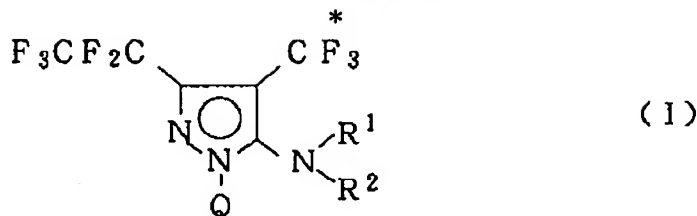
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式：

\*【化1】

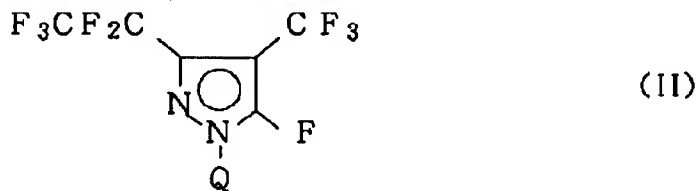


(式中、R<sup>1</sup> は水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル基、ピリジルアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、低級シクロアルキル基、アミノアルキル基、低級アルキニル基、低級ハロアルキル基、アルキルチオアルキル基、又はアシル基を表し；R<sup>2</sup> は水素原

※子、又は低級アルキル基を表し；或いはR<sup>1</sup> とR<sup>2</sup> とが結合、環化した含窒素複素環を表し；Qはピリジル基、チエノピリミジル基、又は置換フェニル基を表す。)で示される含フッ素ピラゾール化合物。

【請求項2】

【化2】



(式中、Qは請求項1の記載と同義である。)で示される3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類。

★-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類と次式：

【化3】

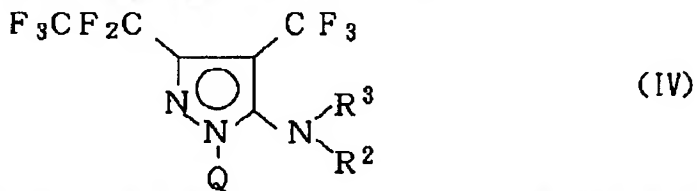
【請求項3】 請求項2記載の式(I I)で示される3★



(式中、R<sup>2</sup> は請求項1の記載と同義であり；R<sup>3</sup> は水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル基、ピリジルアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、低級シクロアルキル基、アミノアルキル基、低級アルキニル

☆基、低級ハロアルキル基、又はアルキルチオアルキル基を表し；或いはR<sup>2</sup> とR<sup>3</sup> とが結合、環化した含窒素複素環を表す。)で示される求核剤を反応させることを特徴とする請求項1記載の式(I)において、次式：

【化4】



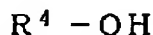
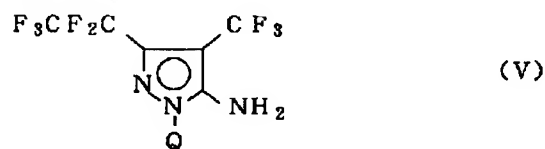
(式中、R<sup>2</sup> 及びQは請求項1の記載と同義であり；R<sup>3</sup> は前記の記載と同義である。)で示される含フッ素ピラゾール化合物の製法。

◆(式中、Qは請求項1の記載と同義である。)で示される3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-アミノピラゾール類と次式：

【化6】

【請求項4】 次式：

【化5】

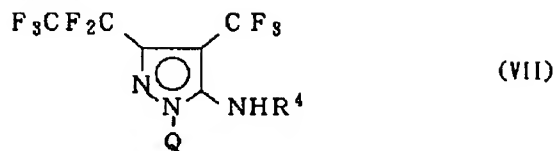


(式中、R<sup>4</sup> はアシル基を表す。)で示される化合物と

を反応させることを特徴とする請求項記載の式(I)に

において、次式：

【化7】



(Qは請求項1の記載と同義であり；R<sup>4</sup>は前記の記載と同義である。)で示される含フッ素ピラゾール化合物の製法。

【請求項5】 請求項1記載の式(I)で示される含フッ素ピラゾール化合物を有効成分とする有害生物防除剤。

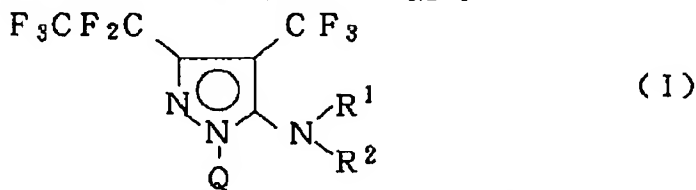
【発明の詳細な説明】

【0001】

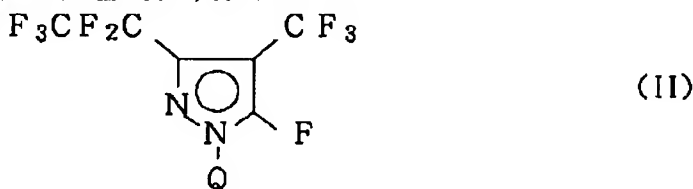
【産業上の利用分野】本発明は、殺虫剤、殺菌剤などの有害生物防除剤として有用である新規な含フッ素ピラゾール化合物に関するものである。

【0002】

【従来技術の説明】含フッ素ピラゾール化合物として 20  
は、5-アミノ-1-フェニル-3-ペンタフルオロエ\*



【0006】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル基、ピリジルアルキル基、アルコキシ 30  
基、アルコキシアルキル基、低級シクロアルキル基、アミノアルキル基、低級アルキニル基、低級ハロアルキル基、アルキルチオアルキル基、又はアシル基を表し；R<sup>2</sup>は水素原子、又は低級アルキル基を表し；或いはR<sup>1</sup>※



【0008】(式中、Qは前記の記載と同義である。)で示される3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類に関するものである。第3の発明は、前記に記載の式(II)で示される★



【0010】(式中、R<sup>2</sup>は請求項1の記載と同義であり；R<sup>3</sup>は水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、ア 50  
ミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル

\*チル-4-トリフルオロメチルピラゾール類が知られているが、1位のフェニル基については非置換体のみであり、又その生物活性については何らの開示もない[Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (11) 1990年, 2583頁]。

【0003】

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は、新規な含フッ素ピラゾール化合物、その製法もしくはその合成中間体及びそれを有効成分とする有害生物防除剤を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために検討した結果、新規な含フッ素ピラゾール化合物が有害生物に対して顕著な防除活性を有し、又、新規な3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類が前記化合物の製造原料として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は次の通りである。第1の発明は、次式(I)：

【0005】

【化9】

※とR<sup>2</sup>とが結合、環化した含窒素複素環を表し；Qはピリジル基、チエノピリミジル基、又は置換フェニル基を表す。)で示される含フッ素ピラゾール化合物に関するものである。第2の発明は、次式(II)：

【0007】

【化10】

★3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類と次式(III)：

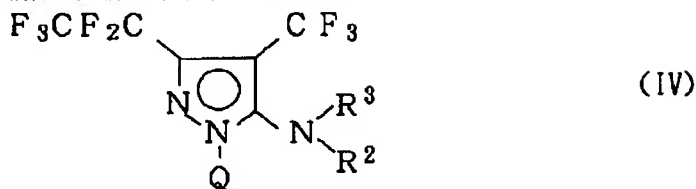
【0009】

【化11】

基、ピリジルアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、低級シクロアルキル基、アミノアルキル基、低級アルキニル基、低級ハロアルキル基、又はアルキル

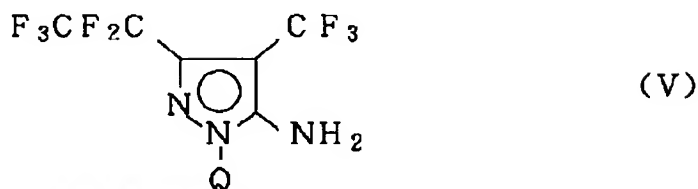
チオアルキル基を表し；或いは $R^2$ と $R^3$ とが結合、環化した含窒素複素環を表す。)で示される求核剤を反応させることを特徴とする前記に記載の式(I)において\*

\*次式(IV):  
【0011】  
【化12】



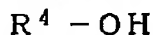
【0012】(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及びQは前記の記載と同義である。)で示される含フッ素ピラゾール化合物の製法に関するものである。第4の発明は、次式(V): \*

10※【0013】  
【化13】



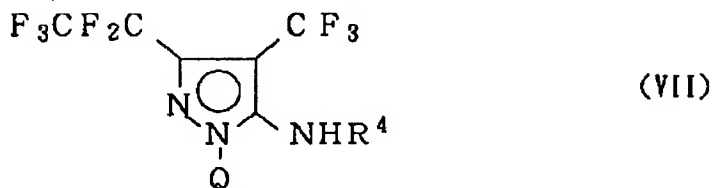
【0014】(式中、Qは前記の記載と同義である。)で示される3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-アミノピラゾール類と次式(VI): \*

★【0015】  
20【化14】



【0016】(式中、 $R^4$ はアシル基を表す。)で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)において次式(VII): \*

☆【0017】  
【化15】



【0018】(式中、 $R^4$ 及びQは前記の記載と同義である。)で示される含フッ素ピラゾール化合物の製法に関するものである。第5の発明は前記の式(I)で示される含フッ素ピラゾール化合物を有効成分とする有害生物防除剤に関するものである。

【0019】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の目的化合物である新規な含フッ素ピラゾール化合物〔化合物(I)〔化合物(IV)、化合物(VI)〕〕、その製造原料である新規な3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類〔中間体化合物(II)〕、求核剤〔化合物(III)〕、3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-アミノピラゾール類〔化合物(V)〕、化合物(VI)〔例えば、カルボン類又はその反応性化合物など〕における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及びQは次の通りである。

【0020】 $R^1$ としては、水素原子、低級アルキル基、ベンジル基、アミノ基、アルキルスルホニル基、フェノキシアルキル基、ピリジルアルキル基、アルコキシ

基、アルコキシアルキル基、低級シクロアルキル基、アミノアルキル基、低級アルキニル基、低級ハロアルキル基、アルキルチオアルキル基、アシル基などを挙げることができ、次に、これらの好ましい例を挙げる。

【0021】低級アルキル基(例えば、炭素原子数1~6個の直鎖状又は分岐状のもの)では、好ましくは炭素原子数1~4個の直鎖状又は分岐状のものがよく；さらに好ましくは炭素原子数1~3個の直鎖状又は分岐状のもの(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)がよい。

【0022】ベンジル基では、置換又は非置換フェニルものを挙げることができるが；好ましくは置換フェニルがよい；この置換基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子など)が好ましく；この置換基の位置は、好ましくは4位がよい；そして、さらに好ましいベンジル基としては、4-フルオロベンジル基などを挙げることができる。

【0023】アルキルスルホニル基では、アルキルは前記の低級アルキル基として記載したものを挙げることが

できる。

【0024】フェノキシアルキル基では、置換又は非置換フェニルのものを挙げる事ができ；この置換基としては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができ、この置換基の位置は2位及び／又は4位が好ましい；一方、アルキルにおいては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましいフェノキシアルキル基としては、フェノキシエチル基、2，4-ジメチルフェノキシエチル基などを挙げる事ができる。

【0025】ピリジルアルキル基では、置換又は非置換ピリジルのものを挙げる事ができ；一方、アルキルにおいては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましいピリジルアルキル基としては、3-ピリジルメチル基などを挙げる事ができる。

【0026】アルコキシ基では、例えば、炭素原子数1～6個の直鎖状又は分岐状のものを挙げる事ができるが；好ましくは炭素原子数1～4個の直鎖状又は分岐状のものがよく；さらに好ましくは炭素原子数1～3個の直鎖状又は分岐状のもの（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など）がよい。

【0027】アルコキシアルキル基では、アルコキシは前記のアルコキシ基として記載したものを挙げる事ができ；一方、アルキルにおいては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましいアルコキシアルキル基としては、エトキシエチル基、メトキシプロピル基などを挙げる事ができる。

【0028】低級シクロアルキル基では、炭素原子数3～6個のもの（例えば、シクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）を挙げる事ができるが；好ましくはシクロプロピル基がよい。

【0029】アミノアルキル基では、アミノは窒素原子が水素原子、炭素原子数1～6個の直鎖状又は分岐状のアルキル基（好ましくは炭素原子数1～3個、さらに好ましくはメチル基がよい。）、炭素原子数1～6個の直鎖状又は分岐状のアルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数1～3個、さらに好ましくはメチル基がよい。）で置換されたものを挙げる事ができ；一方、アルキルにおいては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましいアミノアルキル基としては、2-アミノエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、N-(メタンスルフォニル)アミノエチル基などを挙げる事ができる。

【0030】低級アルキニル基では、例えば、炭素原子数2～6個の直鎖状又は分岐状のものを挙げる事ができるが；好ましくは、炭素原子数2～4のものがよく；

さらに好ましくはプロパルギル基などがよい。

【0031】低級ハロアルキル基では、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子など）としては、好ましくは塩素原子、フッ素原子がよく；一方、アルキルにおいては前記の低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましい低級ハロアルキル基としては、2-クロロエチル基、2，2，2-トリフルオロエチル基などを挙げる事ができる。

10 【0032】アルキルチオアルキル基では、アルキル及びアルキルチオのアルキルは前記のR<sup>1</sup>における低級アルキル基として記載したものを挙げる事ができる；そして、さらに好ましいアルキルチオアルキル基としては、メチルチオエチル基などを挙げる事ができる。

【0033】アシル基では、低級シクロアルキルカルボニル基（炭素原子数4～7個のもの）、置換されてもよいベンゾイル基、置換されてもよいピラゾールカルボニル基（置換基としては、例えば、前記の低級アルキル基として記載したもの、前記のハロゲン原子として記載したものなどを挙げる事ができる。）、低級アルキルカルボニル基（低級アルキル基としては、前記の低級アルキル基として記載したものなどを挙げる事ができる。）などが挙げられる；そして、さらに好ましいアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、シクロプロパンカルボニル基、ベンゾイル基、1，3-ジメチル-4-クロロピラゾール-5-カルボニル基などを挙げる事ができる。

【0034】R<sup>2</sup>としては、水素原子、低級アルキル基などを挙げる事ができ；低級アルキル基としては、前記の低級アルキル基として記載したものなどを挙げる事ができる。

【0035】R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、又はR<sup>3</sup>とR<sup>2</sup>とが互いに結合環化する含窒素複素環としては、イミダゾール基が好ましく；さらに好ましくは1-イミダゾリル基がよい。

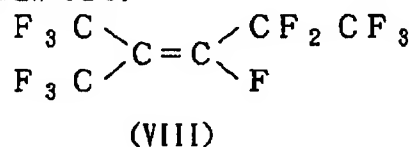
【0036】Qとしては、置換又は非置換のピリジル基（置換基としては、例えば、前記に記載したハロゲン原子又は低級ハロアルキル基を挙げる事ができる。そして、ハロゲン原子としては好ましくは塩素原子がよく、低級ハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基がよい。）、チエノピリミジル基（4-ピリミジルのものが好ましい。）、置換フェニル基（置換基としては、例えば、前記に記載したハロゲン原子又は低級ハロアルキル基を挙げる事ができる。そして、ハロゲン原子としては好ましくは塩素原子がよく、低級ハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基がよい。）を挙げる事ができる；好ましいピリジル基としては、3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル基などを挙げる事ができ；好ましいチエノピリミジル基としては、チエノ(2, 3-d)ピリミジン-4-イル基などを挙げる事ができ；好ましい置換のフェニル基としては、2

ークロロ-4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル基などを挙げることができる。

【0037】本発明の目的化合物(I)を製造するために用いる原料の化合物(VI)である脂肪族カルボン酸類の反応性化合物としては、例えば、脂肪族カルボン酸類に対応するカルボン酸の酸無水物、酸塩化物もしくは酸臭化物、又はカルボン酸エステル類(カルボン酸メチルエステル、カルボン酸エチルエステル、カルボン酸フェニルエステルなど)を挙げることができるが、好ましくはカルボン酸の酸無水物又は酸塩化物がよい。化合物(I)の合成は、次に示す合成法1及び合成法2によって行うことができる。

【0038】(合成法1)本発明の目的化合物(I)における化合物(IV)の合成は、通常、原料の中間体化合物(II)と求核剤である化合物(III)とを溶媒中で、好ましくは塩基存在下に反応させることによって行うことができる。

【0039】溶媒としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタリン、石油エーテル、リグロイン、ヘキサン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、シクロヘキサンのような塩素化された又はされていない芳香族、脂肪族、脂環式の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのようなエーテル類；メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのようなアルコール類又はその含水物；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのようなアミド類；トリエチルアミン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリンなどのような有機塩基；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；ジメチルスルホキシド；前記溶媒の混合物などを挙げることができる。



\*【0040】そして、その溶媒の使用量は、中間体化合物(II)の濃度が5~80重量%の濃度範囲になるようにして使用することができるが、好ましくは中間体化合物(II)の濃度が10~70重量%になるようにして使用するのがよい。

【0041】塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン、N, N-ジメチルアニリンなどのような有機塩基；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのようなアルカリ金属アルコキシド類；ナトリウムアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウムなどの無機塩基などを挙げることができる。

【0042】そして、その塩基の使用量は、中間体化合物(II)に対して0.001~5倍モルで使用するができる。

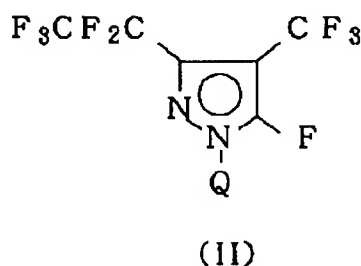
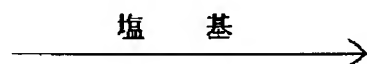
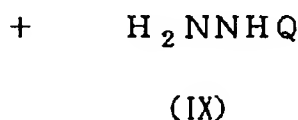
【0043】反応温度は、特に限定されないが、通常は室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内である。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常0.1~24時間、好ましくは0.1から8時間である。

【0044】原料化合物の使用量は、中間体化合物(II)に対して求核剤である化合物(III)が0.5~2倍モルであるが、好ましくは0.8~1.5倍モルであるのがよい。

【0045】本発明の目的化合物(I)の中間体化合物(II)である3-ベンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチル-5-フルオロピラゾール類は、例えば、次のように、パーフルオロ-2-メチル-2-ペンテンなどとアリールヒドラジンとを、トリエチルアミンなどの塩基存在下で反応させることによって製造することができる。

【0046】

【化16】



【0047】(式中、Qは前記の記載と同義である。)

50

【0048】中間体化合物(II)としては、例えば、



表1～4中に示した化合物1～27に対応した各置換基の種類からなる各中間体化合物(ⅠⅠ)〔中間体化合物(ⅠⅠ)<sub>1</sub>～(ⅠⅠ)<sub>27</sub>と称する。そして、例えば、中間体化合物(ⅠⅠ)<sub>1</sub>とは中間体化合物(ⅠⅠ)で示される式におけるQが3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル基であることを意味する。〕を挙げることができる。

【0049】化合物(ⅠⅠⅠ)で、市販品として入手できないものについては、Org. Syn. Coll., 1巻, 119頁に記載の方法に準じて、容易に合成することができる。

【0050】化合物(ⅠⅠⅠ)としては、例えば、表1～4中に示した化合物1～27に対応した各置換基の種類からなる各化合物(ⅠⅠⅠ)〔化合物(ⅠⅠⅠ)<sub>1</sub>～(ⅠⅠⅠ)<sub>27</sub>と称する。例えば、この化合物(ⅠⅠⅠ)<sub>1</sub>とは化合物(ⅠⅠⅠ)で示される式におけるR<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>が共に水素原子であることを意味する。〕を挙げることができる。

【0051】(合成法2)本発明の目的化合物(Ⅰ)における化合物(VⅠⅠ)の合成は、通常、原料の化合物(V)と化合物(VⅠ)とを溶媒中で塩基存在下に反応させることによって行うことができる。

【0052】溶媒としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタリン、石油エーテル、リグロイン、ヘキサン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、シクロヘキサンのような塩素化された又はされていない芳香族、脂肪族、脂環式の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのようなエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのようなアミド類；トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリンなどのような有機塩基；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；ジメチルスルホキシド；前記溶媒の混合物などを挙げることができる。

【0053】そして、その溶媒の使用量は、化合物(V)の濃度が5～80重量%の濃度範囲になるようにして使用することができるが、好ましくは化合物(V)の濃度が10～70重量%になるようにして使用するの

【0054】塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン、N,N-ジメチルアニリンなどのような有機塩基；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのようなアルカリ金属アルコキシド類；ナトリウムアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウムなどの無機塩基などを挙げることができる。

【0055】そして、その塩基の使用量は、化合物

(V)に対して0.001～5倍モルで使用することができる。

【0056】反応温度は、特に限定されないが、通常は室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内であり、沸点以下の温度範囲内で加温することが好ましい。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常0.1～24時間で行うことができる。

【0057】原料化合物の使用量は、化合物(V)に対して化合物(VⅠ)が0.5～2倍モルであるが、好ましくは0.8～1.5倍モルであるのがよい。

【0058】化合物(V)は、合成法1によって合成することができる。

【0059】化合物(V)としては、例えば、表4～5中に示した化合物28～33に対応した各置換基の種類からなる各化合物(V)〔化合物(V)<sub>28</sub>～(V)<sub>33</sub>と称する。そして、例えば、化合物(V)<sub>28</sub>とは化合物(V)で示される式におけるQが2,6-ジクロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基であることを意味する。〕を挙げることができる。

【0060】化合物(VⅠ)は、例えば、脂肪族カルボン酸類に対応するカルボン酸の酸塩化物の場合では、Org. Syn. Coll., 3巻, 169頁(1955年)などに記載の方法に準じて製造することができる。

【0061】化合物(VⅠ)としては、例えば、表4～5中に示した化合物28～33に対応した各置換基の種類からなる各化合物(VⅠ)〔化合物(VⅠ)<sub>28</sub>～(VⅠ)<sub>33</sub>と称する。そして、例えば、この化合物(VⅠ)<sub>28</sub>とは化合物(VⅠ)で示される式におけるR<sup>4</sup>がアセチル基であることを意味する。〕を挙げることができる。

【0062】以上のようにして製造された目的の化合物(Ⅰ)は、反応終了後、抽出、濃縮、濾過などの通常の後処理を行い、必要に応じて再結晶、各種クロマトグラフィーなどの公知の手段で適宜精製することができる。

【0063】化合物(Ⅰ)としては、例えば、表1～5中に示した化合物1～33に対応した各置換基の種類からなる各化合物(Ⅰ)〔化合物1～33と称する。例えば、この化合物1とは化合物(Ⅰ)で示される式におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が水素原子、Qが3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル基であることを意味する。〕を挙げることができる。

【0064】本発明の化合物(Ⅰ)で防除効果が認められる有害生物としては、農園芸害虫〔例えば、半翅目(ウンカ類、ヨコバイ類、アブラムシ類、コナジラミ類など)、鱗翅目(ヨトウムシ類、コナガ、ハマキムシ類、メイガ類、シンクイムシ類、モンシロチョウなど)、鞘翅目(ゴミシダマシ類、ゾウムシ類、ハムシ類、コガネムシ類など)、ダニ目(ハダニ科のミカンハダニ、ナミハダニなど、フシダニ科のミカンサビダニなど)〕、衛生害虫(例えば、ハエ、カ、ゴキブリな

ど)、貯穀害虫(コクストモドキ類、マメゾウムシ類など)、土壤中のネコブセンチュウ、マツノザイセンチュウ、ネダニなどを挙げることができ、また、農園芸病原菌(例えば、コムギ赤さび病、大麦うどんこ病、キュウリべと病、イネいもち病、トマト疫病など)を挙げることができる。

【0065】本発明の有害生物防除剤は、顕著な殺虫・殺ダニ・殺菌効果を有しており、化合物(I)の1種以上を有効成分として含有するものである。化合物(I)は、単独で使用することもできるが、通常は常法によ

って、担体、界面活性剤、分散剤、補助剤などを配合(例えば、粉剤、乳剤、微粒剤、粒剤、水和剤、油性の懸濁液、エアゾールなどの組成物として調製する)して使用することが好ましい。

【0066】担体としては、例えば、タルク、ベントナイト、クレー、カオリン、ケイソウ土、ホワイトカーボン、パーミキュライト、消石灰、ケイ砂、硫酸、尿素などの固体担体；炭化水素(ケロシン、鉱油など)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、塩素化炭化水素(クロロホルム、四塩化炭素など)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、ケトン類(アセトン、シクロヘキサノン、イソホロンなど)、エステル類(酢酸エチル、エチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチルなど)、アルコール類(メタノール、n-ヘキサノール、エチレングリコールなど)、極性溶媒(ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど)、水などの液体担体；空気、窒素、炭酸ガス、フロンなどの気体担体(この場合には、混合噴射することができる)などを挙げることがで

る。

【0067】本剤の動植物への付着、吸収の向上、薬剤の分散、乳化、展着などの性能を向上させるために使用できる界面活性剤や分散剤としては、例えば、アルコール硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテルなどを挙げることができる。そして、その製剤の性状を改善するためには、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴムなどを補助剤として用いることができる。

【0068】本剤の製造では、前記の担体、界面活性剤、分散剤及び補助剤をそれぞれの目的に応じて、各々単独で又は適当に組み合わせて使用することができる。本発明の化合物(I)を製剤化した場合の有効成分濃度は、乳剤では通常1~50重量％、粉剤では通常0.3~25重量％、水和剤では通常1~90重量％、粒剤では通常0.5~5重量％、油剤では通常0.5~5重量％、エアゾールでは通常0.1~5重量％である。

【0069】これらの製剤を適当な濃度に希釈して、それぞれの目的に応じて、植物茎葉、土壌、水田の水面に散布するか、又は直接施用することによって各種の用途に供することができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1〔中間体化合物(II)の合成〕

【0071】(1) 1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピラゾール〔中間体化合物(II)<sub>3</sub>〕の合成

10 パーフルオロ-2-メチル-2-ペンテン(42.9g)をN, N-ジメチルホルムアミド(350ml)に溶解し、ドライアイス-アセトン浴で冷却下、2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニルヒドラジン(35g)を加え、さらに、トリエチルアミン(66.5ml)を滴下した。15分反応後、さらに、室温で1時間攪拌した。反応後、反応混合物を水中に注ぎ、トルエンで抽出した。トルエン層を、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC200、ヘキサン溶出)に処し、得られた油状物を減圧蒸留し、目的物を12g得た。

【0072】無色油状物

b. p. 104~106°C/4mmHg  
CI- Mass (m/z) 485 (M<sup>+</sup>+1)、415 (M<sup>+</sup>-69)

【0073】(2) 前記(1)と同様の方法に準じて、中間体化合物(II)を得た。

① 1-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-5-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピラゾール〔中間体化合物(II)<sub>1</sub>〕

【0074】無色油状物

CI- Mass (m/z) 451 (M<sup>+</sup>+1)、195 (M<sup>+</sup>-255)

【0075】② 1-(3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-5-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピラゾール

〔中間体化合物(II)<sub>1</sub>〕

【0076】無色油状物

40 CI- Mass (m/z) 452 (M<sup>+</sup>+1)、382 (M<sup>+</sup>-69)

【0077】③ 1-[チエノ(2, 3-d)ピリミジン-4-イル]-5-フルオロ-3-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピラゾール〔中間体化合物(II)<sub>4</sub>〕

【0078】無色油状物

CI- Mass (m/z) 407 (M<sup>+</sup>+1)

【0079】実施例2〔化合物(I)の合成〕

50 (1) 5-アミノ-1-(2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-ペンタフルオロエチル

—4—トリフルオロメチルピラゾール（化合物3）の合成

合成法1によって、目的化合物（I V）を合成した。1—（2，6—ジクロロ—4—トリフルオロメチルフェニル）—5—フルオロ—3—ペンタフルオロエチル—4—トリフルオロメチルピラゾール（3 g）をテトラヒドロフラン（20 ml）に溶解し、28%アンモニア水（5 ml）を加えた。この混合物を封管中、約80°Cで3時間加熱した。反応後、この反応混合物から、目的化合物をトルエンで抽出し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に溶媒を減圧下で留去した。得られた油状物をヘキサンより結晶化し、無色結晶の目的化合物を1.5 g得た。

【0080】（2）5—エチルアミノ—1—（2，6—ジクロロ—4—トリフルオロメチルフェニル）—3—ペンタフルオロエチル—4—トリフルオロメチルピラゾール（化合物14）の合成

合成法1によって、目的化合物（I V）を合成した。1—（2，6—ジクロロ—4—トリフルオロメチルフェニル）—5—フルオロ—3—ペンタフルオロエチル—4—トリフルオロメチルピラゾール（0.7 g）、エチルアミン塩酸塩（0.2 g）、トリエチルアミン（1 ml）をN，N—ジメチルホルムアミド（5 ml）に懸濁し、室温下、1時間攪拌した。反応後、この反応混合物から、目的化合物をトルエンで抽出し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に溶媒を減圧下で留去した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲル

C—200，ヘキサン：トルエン＝1：1溶出）で精製することによって、無色結晶の目的化合物を0.4 g得た。

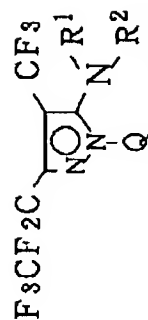
【0081】（3）5—プロピオニルアミノ—1—（2，6—ジクロロ—4—トリフルオロメチルフェニル）—3—ペンタフルオロエチル—4—トリフルオロメチルピラゾール（化合物31）の合成

合成法2によって、目的化合物（V I I）を合成した。5—アミノ—1—（2，6—ジクロロ—4—トリフルオロメチルフェニル）—3—ペンタフルオロエチル—4—トリフルオロメチルピラゾール（0.7 g）、トリエチルアミン（1 ml）をトルエンに溶解し、室温攪拌下、プロピオニルクロライド（0.3 g）のトルエン溶液（3 ml）を徐々に加えた。この溶液に、触媒量の4—（N，N—ジメチルアミノ）ピリジンを加え、約50°Cで3時間攪拌した。反応後、この反応混合物から、目的化合物をトルエンで抽出し、水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に溶媒を減圧下で留去した。得られた油状物をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC—200，トルエン：AcOEt＝15：1溶出）で精製することによって、無色結晶の目的化合物を0.3 g得た。

【0082】（4）前記の（1）～（3）の合成方法に準じて、表1～5に記載したその他の化合物を合成した。

【0083】

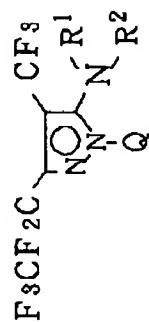
【表1】

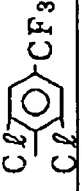
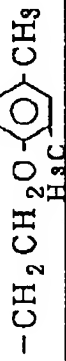
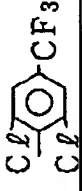
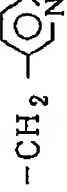

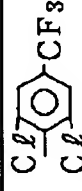
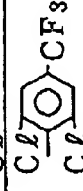
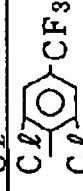

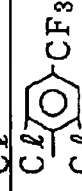

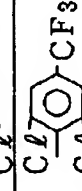


化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Q	物 性
1	H	H		<sup>25.2</sup> n <sub>D</sub> 1.4502
2				<sup>25.4</sup> n <sub>D</sub> 1.4581
3	H	H		m.p. 75 ~ 76 °C
4	H	H		m.p. 167 ~ 168 °C
5	CH <sub>3</sub>	H		m.p. 59 ~ 63 °C
6		H		<sup>25.6</sup> n <sub>D</sub> 1.4806
7	NH <sub>2</sub>	H		<sup>26.3</sup> n <sub>D</sub> 1.4627
8		H		m.p. 130 ~ 132 °C

【表2】

【0084】



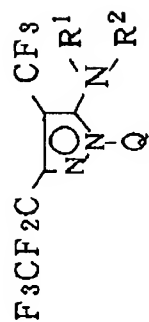
化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Q	物 性
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		m.p. 27.2 n <sub>D</sub> 1.4442
10		H		m.p. 104 ~ 105 °C
11		H		m.p. 95 ~ 97 °C
12	-OCH <sub>3</sub>	H		m.p. 25.3 n <sub>D</sub> 1.4465
13	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		m.p. 51 ~ 53 °C
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		m.p. 55 ~ 57 °C
15		H		m.p. 25.7 n <sub>D</sub> 1.4606
16		H		m.p. 24.9 n <sub>D</sub> 1.4530

【0085】

【表3】

21

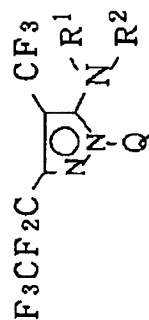
22


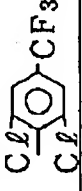
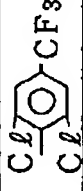
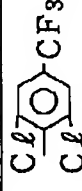

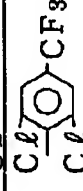

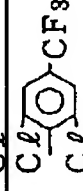
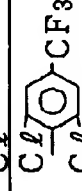
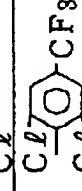


化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Q	物 性
17	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H		24.9 n <sub>D</sub> 1.4529
18	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	H		m.p. 88 ~ 90 °C
19	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		24.0 n <sub>D</sub> 1.4420
20	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	H		m.p. 74 ~ 76 °C
21	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		23.5 n <sub>D</sub> 1.4498
22	-CH <sub>2</sub> C≡CH	H		23.5 n <sub>D</sub> 1.4585
23	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cℓ	H		23.5 n <sub>D</sub> 1.4618
24	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H		23.8 n <sub>D</sub> 1.4640

【表4】

【0086】

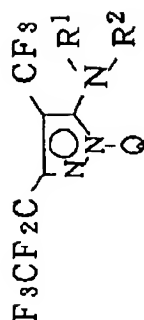



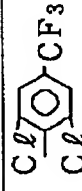
化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Q	物 性
25	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H		23.8 n <sub>D</sub> 1.4725
26	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H		22.3 n <sub>D</sub> 1.4312
27	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		m.p. 116 ~ 117 °C
28	-COCH <sub>3</sub>	H		m.p. 186 ~ 188 °C
29	-CO- 	H		m.p. 190 ~ 191 °C
30	-CO- 	H		m.p. 196 ~ 197 °C
31	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		m.p. 177 ~ 179 °C
32	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		m.p. 157 ~ 159 °C

【0087】  
【表5】

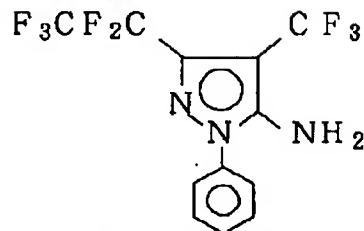
25

26



化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Q	物 性
33		H		m.p. 116 ~ 118 °C

【0088】実施例3〔製剤の調製〕



【0095】を前記と同様の製剤とした比較製剤を用いて、同様の効力試験を検討して得られた結果を比較例とした。これらの結果を表6に示す。

【0096】

【表6】

(14)

(1) 粒剤の調製

化合物1を5重量部、ベントナイト35重量部、タルク57重量部、ネオベレックスパウダー（商品名；花王株式会社製）1重量部及びリグニンスルホン酸ソーダ2重量部を均一に混合し、次いで少量の水を添加して混練した後、造粒、乾燥して粒剤を得た。

【0089】(2) 水和剤の調製

化合物1を10重量部、カオリン70重量部、ホワイトカーボン18重量部、ネオベレックスパウダー（商品名；花王株式会社製）1.5重量部及びデモール（商品名；花王株式会社製）0.5重量部とを均一に混合し、次いで粉碎して水和剤を得た。

【0090】(3) 乳剤の調製

化合物1を20重量部及びキシレン70重量部に、トキサノン（商品名；三洋化成工業製）10重量部を加えて均一に混合し、溶解して乳剤を得た。

【0091】(4) 粉剤の調製

化合物1を5重量部、タルク50重量部及びカオリン45重量部を均一に混合して粉剤を得た。

20 【0092】実施例4〔効力試験〕

(1) トビイロウンカに対する効力試験

実施例3に準じて調製した表1～5に示す化合物(I)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で300ppmに希釈し、これらの各薬液中にイネ稚苗を30秒間浸漬し、風乾後、それぞれのガラス円筒に挿入した。次に、これらのガラス円筒に各々10頭のトビイロウンカ3齢幼虫を放ち、多孔質の蓋をし、25℃の定温室に放置し、4日後に各ガラス円筒の生死虫数を数えて死虫率を求めた。

30 【0093】殺虫効果の評価は、死虫率の範囲によって、4段階(A:100%, B:99~80%, C:79~60%, D:59%以下)で示した。なお、Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (11) 1990年, 2583頁に記載された下記の化合物(X)

【0094】

【化17】

(X)



## トビイロウンカに対する効力試験

化 合 物	効 果
1	B
3	A
5	A
13	A
14	A
15	A
16	A
17	A
21	A
22	A
23	A
25	A
(X)	D

【0097】(2) ヒラタコクヌストモドキに対する効力試験

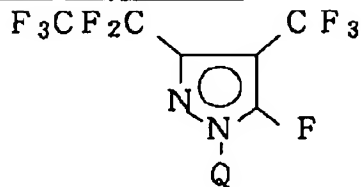
実施例3に準じて調製した表1～5に示す化合物(I)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々500ppmに希釈し、これらの各薬液1mlを各プラスチックカップ内の濾紙(直径7.8cm, 1枚)にまんべんに滴下して風乾した。これらのカップ内に各々10頭のヒラタコクヌストモドキ(成虫)を放って蓋をし、25℃の定温室に放置し、5日後に各カップ内の生死虫数を数えて死虫率を求めた。殺虫効果の評価の結果を、前記の(1)に記載した比較製剤を用いて得られた比較例と共に、前記の(1)に記載した4段階の評価方法で表7に示す。

【0098】

【表7】

## ヒラタコクヌストモドキに対する効力試験

化 合 物	効 果
3	A
5	A
9	A
10	A
11	B
13	A
14	A
15	A
16	A
17	A
18	A
21	A
22	A
23	A
24	A
25	A
27	B
(X)	D



【0099】(3) キュウリベと病に対する防除効力試験(予防効果)

直径6cmのプラスチック植木鉢に1鉢あたり1本のキュウリ(品種;相模半白)を育成し、1.5葉期の幼植物体に、表1～5に示した化合物(I)から実施例3に準じて調製した水和剤を、界面活性剤(0.01%)を含む水で500ppmに希釈して、1鉢あたり20mlで散布した。散布後、2日間ガラス温室で栽培し、次いで、キュウリベと病菌(*Pseudoperonospora cubensis*)の遊走子嚢を罹病葉から調製し、これを植物葉の裏面にまんべんなく噴霧接種した。接種後、2日間20℃で暗黒下に保った後、5日間ガラス温室内で育成し、第一葉に現れたキュウリベと病病斑の程度を調査した。

【0100】殺菌効果の評価は、無処理区の病斑の程度と比較して、6段階(0:全体が罹病、1:病斑面積が60%程度、2:病斑面積が40%程度、3:病斑面積が20%程度、4:病斑面積が10%以下、5:病斑無し)で示した。その結果を表8に示す。これらの結果を表8に示す。

【0101】

【表8】

## キュウリベと病に対する効力試験

化 合 物	効 果
19	5
24	5
31	5
無処理区	0

30 【0102】

【発明の効果】本発明の新規な含フッ素ピラゾール化合物は、有害生物防除剤として有用な農薬である。

【化8】

(II)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 495/04	1 0 5 Z	9164-4C		

(72) 発明者 堤内 清志  
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内